

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 7 月 8 日 (08.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/056917 A1(51) 国際特許分類⁷: C08K 5/50,
C08L 101/00, C08K 7/06, C09K 3/16

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/016401

(22) 国際出願日: 2003 年 12 月 19 日 (19.12.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2002-367920

2002 年 12 月 19 日 (19.12.2002) JP

特願 2002-367921

2002 年 12 月 19 日 (19.12.2002) JP

特願 2002-367922

2002 年 12 月 19 日 (19.12.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本化学工業株式会社 (NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒136-8515 東京都江東区亀戸 9 丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP). 長瀬産業株式会社 (NAGASE & CO., LTD.) [JP/JP]; 〒550-8668 大阪府大阪市西区新町 1 丁目 1 番 17 号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 川壁 弘 (KAWAKABE, Hiroshi) [JP/JP]; 〒136-8515 東京都江東区亀戸 9 丁目 11 番 1 号 日本化学工業株式会社 有機事業本

部内 Tokyo (JP). 杉矢 正 (SUGIYA, Masashi) [JP/JP]; 〒136-8515 東京都江東区亀戸 9 丁目 11 番 1 号 日本化学工業株式会社 有機事業本部内 Tokyo (JP). 原 義房 (HARA, Yoshifusa) [JP/JP]; 〒136-8515 東京都江東区亀戸 9 丁目 11 番 1 号 日本化学工業株式会社 有機事業本部内 Tokyo (JP). 荒井 重幸 (ARAI, Shigeyuki) [JP/JP]; 〒103-8355 東京都中央区日本橋小舟町 5-1 長瀬産業株式会社内 Tokyo (JP). 斎丸 仁 (SAIMARU, Jin) [JP/JP]; 〒103-8355 東京都中央区日本橋小舟町 5-1 長瀬産業株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外 (HASEGAWA, Yoshiki et al.); 〒104-0061 東京都中央区銀座一丁目 10 番 6 号 銀座ファーストビル 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).

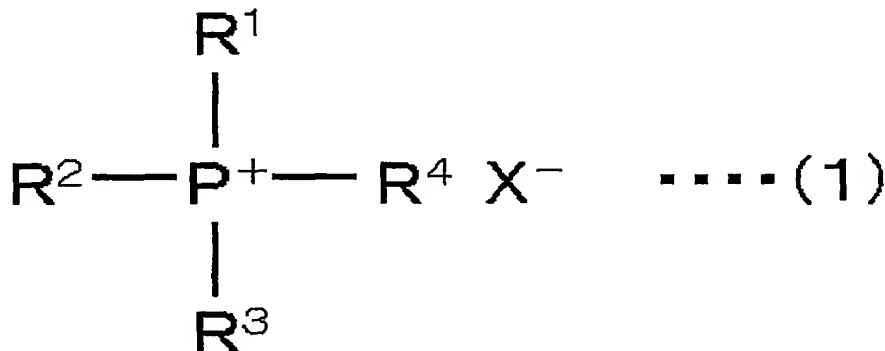
(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,

/続葉有/

(54) Title: ANTISTATIC AGENTS FOR RESINS, ANTISTATIC RESIN COMPOSITIONS, AND MOLDINGS OF ANTISTATIC RESINS

(54) 発明の名称: 樹脂用帯電防止剤、帯電防止性樹脂組成物及び帯電防止性樹脂成型品

(57) Abstract: Antistatic agents for resins, containing phosphonium salts represented by the general formula (1): (1) wherein R¹, R², and R³ are each straight-chain or branched alkyl having 3 to 8 carbon atoms, and R⁴ is straight-chain or branched alkyl having 10 to 22 carbon atoms, each alkyl being optionally substituted with hydroxyl or alkoxy; R¹, R², and R³ may be the same or different from each other; and X⁻ is a tetrafluoroborate ion or a hexafluorophosphate ion.

/続葉有/



TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

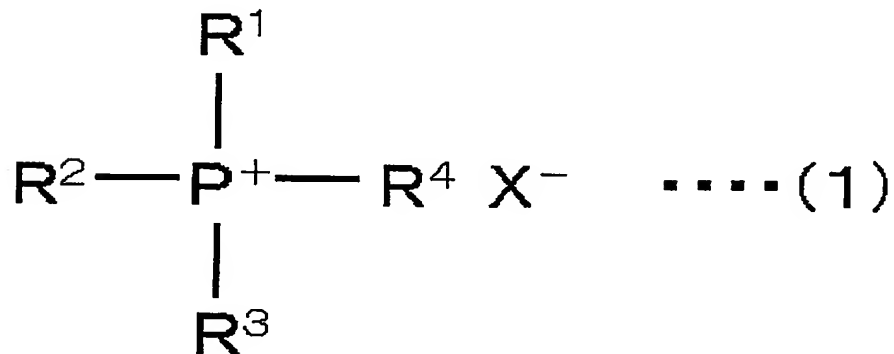
2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(57) 要約:

本発明の樹脂用帯電防止剤は、下記一般式 (1)



(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は炭素原子数3～8の直鎖状または分岐状のアルキル基、 R^4 は炭素原子10～22の直鎖状または分岐状のアルキル基を示し、アルキル基はヒドロキシ基またはアルコキシ基で置換されていてもよい。また、 R^1 、 R^2 および R^3 はそれぞれが同一の基であっても異なる基であってもよい。また、 X^- は、4フッ化ホウ素イオンもしくは6フッ化リンイオンである。)

で表されるホスホニウム塩を含有する。

明細書

樹脂用帯電防止剤、帯電防止性樹脂組成物及び帯電防止性樹脂成型品

技術分野

【0001】 本発明は、ホスホニウム塩系帯電防止剤、これを含有する帯電防止性樹脂組成物および帯電防止性樹脂成型物に関する。

背景技術

【0002】 従来より、樹脂はその性質により、種々の用途に供されている。例えば、ナイロンー6、ナイロンー6, 6、ナイロンー12および共重合ナイロンといったポリアミド樹脂は、衣料材料として広く用いられており、更に優れた熱的性質、機械的性質、化学的性質などにより、エンジニアリングプラスチックとしても広く用いられている。また例えば、ポリエチレンテレフタレートに代表されるポリエステル樹脂は、優れた化学的、機械的性質、透明性を利用して、プラスチックボトル（飲料用PETボトルを含む。）、繊維、フィルム（写真フィルムを含む。）、布、不織布および接着剤といった用途に供されており、特にポリエステルフィルム等は、クレジットカード等の磁気カード用としても広く利用されている。

発明の開示

【0003】 しかし、これら樹脂は一般的に、電氣的に絶縁性であり、電荷が帯電し易く、埃や異物の付着といった問題や静電気に伴う障害発生の可能性もあり、従来から帯電防止性能の付与を求められていた。

【0004】 ここで、樹脂に帯電防止性能を付与するために、黒鉛繊維および／またはカーボンブラックを含有させる方法が提案されている。しかし、カーボンブラック等を混合すると樹脂が着色され、透明性を要求される用途や淡色にカラーリングする場合には、使用することができないという問題は残った。

【0005】 また、界面活性剤を樹脂に配合することも行われている。例えば帯電防止剤としてポリエチレングリコールとアルキルスルホン酸塩をポリエチレ

ンテフタレートに混合し、制電性を改良することが提案されている。また、アルキルスルホン酸金属塩やアルキルスルホン酸ホスホニウム塩をポリエステルに配合する方法（特開平10-298411号公報）、アンモニウム塩を塗布又は練り込む方法等が提案されている。しかし、これらを樹脂に配合すると色調が白色不透明になったり、耐熱性が悪いために比較的高い温度で混練、または成型を行う必要のある樹脂には使用することができないという問題がある。

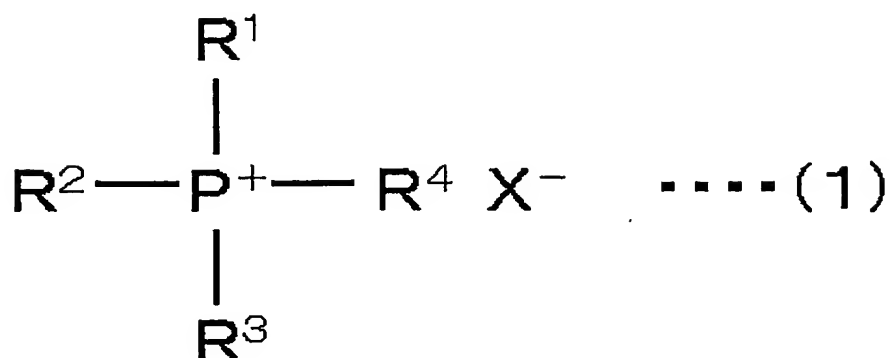
【0006】 また、帯電防止剤としてホスホニウム塩またはアンモニウム塩の塩素塩を樹脂に混合、または共重合して、帯電防止性能を付与することが提案されている。しかし、これらの方法は、遊離の塩素イオンが発生するため、樹脂の成型に使用する高価な金型を腐食させるという問題がある。

【0007】 そのような問題点を勘案し、特開平11-92751号公報には、対アニオン（a）および分子内に1個のカチオン性基（b）を有する化合物からなる樹脂用帯電防止剤が開示されている。カチオン性基（b）としては4級アンモニウム塩基またはホスホニウム塩基が、対アニオン（a）としてはプロトン酸とルイス酸の組み合わせが記載されているが、実施例においてはアンモニウム塩をポリカーボネート樹脂に対して評価したのみであり、本件特許発明を構成する特定の構造のホスホニウム塩については具体的な開示も示唆もない。ホスホニウム塩とアンモニウム塩とでは熱分解温度に大きな差異があるため、練り込みや成形時に高温となるプラスチック材料用の帯電防止剤として用いる際には、両者は必ずしも同列に論じることができない。

【0008】 本発明は、上記問題の解決を課題とするものであり、その目的とするところは、樹脂の透明性を低下させずに各種樹脂に対して優れた帯電防止性を付与することができる新規な帯電防止剤、およびこれを含む帯電防止性樹脂組成物を提供することにある。

【0009】 本発明者らは、各種樹脂に対し帯電防止剤として特定のホスホニウム塩を配合することにより、上記の問題点を解決できることを見出した。

【0010】 すなわち、本発明は、下記一般式（1）



（式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は炭素原子数3～8の直鎖状または分岐状のアルキル基、 R^4 は炭素原子10～22の直鎖状または分岐状のアルキル基を示し、アルキル基はヒドロキシ基またはアルコキシ基で置換されていてもよい。また、 R^1 、 R^2 および R^3 はそれぞれが同一の基であっても異なる基であってもよい。また、 X^- は、4フッ化ホウ素イオンもしくは6フッ化リンイオンである。）

で表されるホスホニウム塩を含有する、樹脂用帯電防止剤である。

【0011】 好適な実施形態としては、このホスホニウム塩は、トリ n -ブチルー n -ヘキサデシルホスホニウム4フッ化ホウ素である。

【0012】 他の好適な実施形態としては、このホスホニウム塩は、トリ n -ブチルー n -ヘキサデシルホスホニウム6フッ化リンである。

【0013】 更に好適な実施形態としては、樹脂用帯電防止剤の残存ハロゲンが500ppm以下である。

【0014】 この樹脂用耐電防止剤は、熱可塑性樹脂用の耐電防止剤や熱硬化性樹脂用の耐電防止剤として使用すると好適である。熱可塑性樹脂用の耐電防止剤として使用する場合には、特に、ポリアミド樹脂用の耐電防止剤やポリエステル樹脂用の耐電防止剤として使用することが好適である。また、熱硬化性樹脂用の耐電防止剤として使用する場合には、特に、ポリウレタン樹脂用の耐電防止剤やエポキシ樹脂用の耐電防止剤として使用することが好適である。

【0015】 また本発明は、樹脂と、上記記載の樹脂用帯電防止剤とを含有する帯電防止性樹脂組成物である。

【0016】 好適な実施形態としては、上記ホスホニウム塩の配合量は、樹脂100重量部あたり、0.01～50重量部である。

5 【0017】 また、好適な樹脂としては、熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂が挙げられる。熱可塑性樹脂用としては、特に、ポリアミド樹脂やポリエステル樹脂が好適である。また、熱硬化性樹脂としては、特に、ポリウレタン樹脂やエポキシ樹脂が好適である。

10 【0018】 また、帯電防止性樹脂組成物はカーボンナノチューブ、カーボンブラック等樹脂の導電性をより高めることが可能な炭素材料を含有しても良い。この炭素材料として、特に、カーボンナノチューブが好ましい。

【0019】 更にまた本発明は、上記記載の帯電防止性樹脂組成物を成型してなる、帯電防止性樹脂成型品である。

15 【0020】 本発明の樹脂用帯電防止剤は、樹脂の透明性を殆ど低下させることなく各種の樹脂に優れた帯電防止性を付与することができる。また、本発明の帯電防止性樹脂組成物は帯電防止性に優れるので、種々樹脂成型品に好適に使用することが可能である。

図面の簡単な説明

20 【0021】 図1は、実施例1～15の樹脂組成物の組成、表面抵抗値及び外観を示す表である。

【0022】 図2は、比較例1～11の樹脂組成物の組成、表面抵抗値及び外観を示す表である。

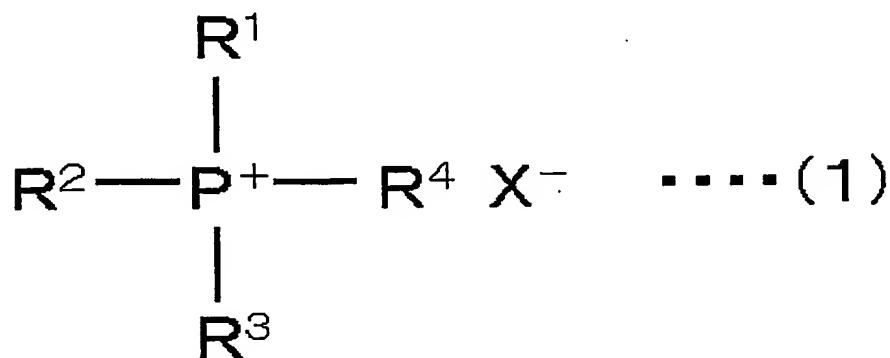
【0023】 図3は、実施例16～19、比較例12、13の樹脂組成物の組成、及び表面抵抗値を示す表である。

25 【0024】 図4は、実施例20～24、比較例14～17の樹脂組成物の組成、及び表面抵抗値を示す表である。

発明を実施するための最良の形態

【0025】 以下に、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

【0026】 本発明の樹脂用帯電防止剤は、一般式（1）；



5 で表されるホスホニウム塩を有効成分として含有するものであり、ホスホニウム塩の式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、炭素原子数3～8の直鎖状または分岐状のアルキル基を示し、アルキル基はヒドロキシ基またはアルコキシ基で置換されてい
てもよい。 R^1 、 R^2 および R^3 は、炭素原子数3～8の直鎖状のアルキル基であることが好ましい。 R^4 は、炭素原子数10～22の直鎖状または分岐状のアル
10 キル基を示し、アルキル基はヒドロキシ基またはアルコキシ基で置換されていてもよい。 R^4 は、炭素原子数10～22の直鎖状のアルキル基であることが好ましい。また、 X^- は、4フッ化ホウ素イオンもしくは6フッ化リンイオンである。

【0027】 R^1 、 R^2 および R^3 としては、具体的には、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、
15 ヒドロキシプロピル基、ヘキシル基、オクチル基、tert-オクチル基が挙げられる。また R^4 としては、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、ドコシル基等が挙げられる。 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれが同一の基であっても、異なる基であってもよい。

【0028】 本発明に用いられる前記一般式（1）で表されるホスホニウム塩
20 としては、例えば、トリブチルn-デシルホスホニウム4フッ化ホウ素、トリブ

チル n ードデシルホスホニウム4フッ化ホウ素、トリブチル n ーテトラデシルホ
スホニウム4フッ化ホウ素、トリブチル n ーヘキサデシルホスホニウム4フッ化
ホウ素、トリブチル n ーオクタデシルホスホニウム4フッ化ホウ素、トリブチル
 n ーエイコシルホスホニウム4フッ化ホウ素、トリブチル n ードコシルホスホニ
ウム4フッ化ホウ素、トリプロピル n ーデシルホスホニウム4フッ化ホウ素、ト
5 リプロピル n ードデシルホスホニウム4フッ化ホウ素、トリプロピル n ーテトラ
デシルホスホニウム4フッ化ホウ素、トリプロピル n ーヘキサデシルホスホニウ
ム4フッ化ホウ素、トリプロピル n ーオクタデシルホスホニウム4フッ化ホウ素、
トリス（ヒドロキシプロピル） n ーデシルホスホニウム4フッ化ホウ素、トリヘ
10 キシル n ードデシルホスホニウム4フッ化ホウ素、トリヘキシル n ーヘキサデシ
ルホスホニウム4フッ化ホウ素、トリオクチル n ードデシルホスホニウム4フッ
化ホウ素、トリオクチル n ーオクタデシルホスホニウム4フッ化ホウ素、トリス
（ヒドロキシプロピル） n ードデシルホスホニウム4フッ化ホウ素、トリス（ヒ
ドロキシプロピル） n ーテトラデシルホスホニウム4フッ化ホウ素、トリス（ヒ
15 ドロキシプロピル） n ーヘキサデシルホスホニウム4フッ化ホウ素、トリス（ヒ
ドロキシプロピル） n ーオクタデシルホスホニウム4フッ化ホウ素、トリブチル
 n ーデシルホスホニウム6フッ化リン、トリブチル n ードデシルホスホニウム6
フッ化リン、トリブチル n ーテトラデシルホスホニウム6フッ化リン、トリブチ
ル n ーヘキサデシルホスホニウム6フッ化リン、トリブチル n ーオクタデシルホ
20 スホニウム6フッ化リン、トリブチル n ーエイコシルホスホニウム6フッ化リン、
トリブチル n ードコシルホスホニウム6フッ化リン、トリプロピル n ーデシルホ
スホニウム6フッ化リン、トリプロピル n ードデシルホスホニウム6フッ化リン、
トリプロピル n ーテトラデシルホスホニウム6フッ化リン、トリプロピル n ーヘ
キサデシルホスホニウム6フッ化リン、トリプロピル n ーオクタデシルホスホニ
25 ウム6フッ化リン、トリス（ヒドロキシプロピル） n ーデシルホスホニウム6フ
ッ化リン、トリヘキシル n ードデシルホスホニウム6フッ化リン、トリヘキシル

n-ヘキサデシルホスホニウム6フッ化リン、トリオクチルn-ドデシルホスホニウム6フッ化リン、トリオクチルn-オクタデシルホスホニウム6フッ化リン、トリス(ヒドロキシプロピル)n-ドデシルホスホニウム6フッ化リン、トリス(ヒドロキシプロピル)n-テトラデシルホスホニウム6フッ化リン、トリス(ヒドロキシプロピル)n-ヘキサデシルホスホニウム6フッ化リン、およびトリス(ヒドロキシプロピル)n-オクタデシルホスホニウム6フッ化リンが挙げられる。これらホスホニウム塩は1種または2種以上で用いられてもよく、これらの中で、トリブチルn-ヘキサデシルホスホニウム4フッ化ホウ素又はトリn-ブチル-n-ヘキサデシルホスホニウム6フッ化リンを用いることが好ましい。

【0029】 本発明の樹脂用帯電防止剤は、ホスホニウム塩であることが必須の要件である。同様なカチオン型帯電防止剤としてアンモニウム塩も知られているが、ホスホニウム塩はアンモニウム塩に比べて耐熱性が高く、比較的高温で樹脂と混練・成型する際にも熱分解を起こさないことが知られている。従って、アンモニウム塩では熱分解を起こすために使用することができない場合でも、ホスホニウム塩であれば問題なく使用することができる。

【0030】 本発明において、ホスホニウム塩を構成するカチオン部分の4つの置換基のうち、3つを比較的短いアルキル基である炭素数3～8のアルキル基、残り1つを長鎖のアルキル基である炭素数10～22のアルキル基を用いるのが優れた帯電防止性能を得るために必要である。これは、4つの置換基すべてを同一の基とするのに比べ、界面活性剤としての性能が向上するためである。また、ホスホニウム塩を構成するアニオン部分として4フッ化ホウ素又は6フッ化リンを用いることが必須の要件である。これは、他のアニオンを使用する場合に比べて耐熱性が飛躍的に向上するためである。本発明の帯電防止剤は、このアニオン部分とカチオン部分の相乗効果により、従来のアンモニウム塩系およびホスホニウム塩系の帯電防止剤と比べて帯電防止性および耐熱性が飛躍的に向上するため、樹脂練り込み時や成型時に分解を起こすことなく各種樹脂に配合することができ、

各種樹脂に帯電防止性、耐熱性を付与し、さらに樹脂に添加しても樹脂の透明性を殆ど低下させない。

【0031】 本発明の樹脂用帯電防止剤は、室温においては通常固体であるが、レーザー回折法により求められる平均粒径が100 μ m以下、好ましくは1～50 μ m、特に1～20 μ mの粒子であることが望ましい。これは、100 μ m以上であると、樹脂に練り込む際に分散性が悪く、優れた帯電防止効果を得ることができないためである。また、本発明の樹脂用帯電防止剤は、融点が通常の樹脂の混練温度よりも低く混練時には液体となるため、分散性が良いことが特徴である。

【0032】 さらに本発明の樹脂用帯電防止剤は、残存するハロゲンの含有量が硝酸銀滴定法によって測定した値で500ppm以下、好ましくは400ppm以下であることが望ましい。ここで、残存するハロゲンとは、硝酸銀滴定によって銀と難溶性塩を作成する、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオンを指す。塩素イオン等の残存量が500ppmよりも多いと、樹脂に添加し成型する際に金型を腐食させる原因となり、また得られた樹脂成型物が黄色く着色する傾向があるため好ましくない。

【0033】 本発明の樹脂用帯電防止剤は、例えば以下のようにして製造することができる。トリアルキルホスフィンとハロゲン化アルキルを不活性ガス雰囲気下で反応させ、アニオン基がハロゲンであるホスホニウム塩を得た後（特開昭63-119491号公報記載）所望により中和・酸化処理を行い（特開平11-124388号公報記載）、次に得られたホスホニウム塩水溶液中にホウフッ化ナトリウム水溶液等のホウフッ化アルカリ金属水溶液又は6フッ化リン酸カリウム等の6フッ化リン酸アルカリ金属を滴下し、洗浄、乾燥、所望により粉砕することにより、目的とするテトラアルキルホスホニウム4フッ化ホウ素又はテトラアルキルホスホニウム6フッ化リンを得ることができる。なお洗浄は、得られたテトラアルキルホスホニウム4フッ化ホウ素又はテトラアルキルホスホニウム6フッ化リンにイオン交換水を加え、洗浄後ろ過する操作を、ろ液を硝酸銀滴定に

より分析してろ液からハロゲンが500ppm以下となるまで繰り返し行うことが好ましい。得られた結晶を乾燥、粉砕し、目的とする樹脂用帯電防止剤を得る。アニオン基がハロゲンであるホスホニウム塩としては、トリブチルヘキサデシルホスホニウムクロライド、トリブチルドデシルホスホニウムクロライド、トリブ
5 ロピルヘキサデシルホスホニウムクロライド、トリブチルヘキサデシルホスホニウムブロマイド、トリブチルオクタデシルホスホニウムブロマイド等を例示することができ、これらは市販されているものを用いてもよい。

【0034】 本発明の樹脂用帯電防止剤は、本発明の目的を損なわない限りにおいて、他の帯電防止剤と併用することができる。併用することができる他の帯
10 電防止剤としては特に限定はなく、広く公知のものを使用することができ、例えば、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アンモニウム塩、他のホスホニウム塩等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0035】 本発明の帯電防止剤は、後述するように樹脂に混練し、樹脂内部に含有させて樹脂組成物として用いることができる他、例えば本発明の帯電防止
15 剤を水、低級アルコール、ケトン類等の溶液または分散液とし、これを材料の表面に塗布し、乾燥することにより、材料に優れた帯電防止性を付与することができる。

【0036】 次に本発明の帯電防止性樹脂組成物について説明する。

【0037】 本発明の帯電防止性樹脂組成物は、樹脂に、上記一般式(1)で表されるホスホニウム塩を配合してなるものである。
20

【0038】 本発明に使用される樹脂としては、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂等を好ましく使用し得る。

【0039】 熱可塑性樹脂としては、成形用として利用される種々の樹脂、例えば、ポリエステル系樹脂、オレフィン系樹脂、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリフェニレンオキシド系樹脂、ビニル系樹脂が挙げられる。ここで、熱可塑性樹脂について、以下詳述する。
25

【0040】 <ポリエステル系樹脂>

【0041】 ポリエステル系樹脂は、ジカルボン酸成分とジオール成分との重縮合、オキシカルボン酸又はラク톤の重縮合、またはこれらの成分の重縮合などにより得られるホモポリエステル又はコポリエステルである。各成分は、単独
5 で又は二種以上組み合わせて使用してもよい。好ましいポリエステル系樹脂は、通常、飽和ポリエステル系樹脂、特に芳香族飽和ポリエステル系樹脂が含まれる。ジカルボン酸成分としては、例えば、脂肪族ジカルボン酸（例えば、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、ヘキサデカンジカルボン酸、ダイマー酸などの炭素数6～40程度のジカルボン
10 酸、好ましくは炭素数1～14程度のジカルボン酸）、脂環式ジカルボン酸（例えば、ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ハイミック酸などの炭素数8～12程度のジカルボン酸）、芳香族ジカルボン酸（例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、2，6-ナフタレンジカルボン酸などのナフタレンジカルボン酸、4，4'-ジフェニルジカルボン酸、
15 4，4'-ジフェノキシエーテルジカルボン酸、4，4'-ジフェニルメタンジカルボン酸、4，4'-ジフェニルケトンジカルボン酸などの炭素数8～16程度のジカルボン酸）、又はこれらの誘導体（例えば、低級アルキルエステル、酸無水物などのエステル形成可能な誘導体）が挙げられる。さらに、必要に応じて、トリメ
20 ット酸、ピロメリット酸などの多価カルボン酸などを併用してもよい。好ましいジカルボン酸成分には、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸が含まれる。

【0042】 ジオール成分には、例えば、脂肪族アルキレンジオール（例えば、エチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、1，4-ブタンジオール、1，3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサ
25 ンジオール、オクタンジオール、デカンジオールなどの炭素数2～12程度の脂肪族グリコール、好ましくは炭素数2～10程度の脂肪族グリコール）、ポリオキ

シアルキレングリコール [アルキレン基の炭素数が2～4程度であり、複数のオキシアルキレン単位を有するグリコール、例えば、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ジテトラメチレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリエチレングリコール (分子量400～30000) など]、脂環族ジオール (例えば、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、水素化ビスフェノールAなど)、芳香族ジオール [例えば、ビスフェノール、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4- (2-ヒドロキシエトキシ) フェニル) プロパン、キシリレングリコールなど] などが挙げられる。さらに、必要に応じて、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトールなどのポリオールを併用してもよい。

【0043】 好ましいジオール成分には、 C_{2-6} アルキレングリコール (エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオールなどの直鎖状アルキレングリコール)、繰返し数が2～4程度のオキシアルキレン単位を有するポリオキシアルキレングリコール [ジエチレングリコールなどのポリ (オキシ- C_{2-4} アルキレン) 単位を含むグリコール]、1, 4-シクロヘキサンジメタノールなどが含まれる。

【0044】 オキシカルボン酸には、例えば、オキシ安息香酸、ヒドロキシナフトエ酸、ヒドロキシフェニル酢酸、グリコール酸、オキシカプロン酸などのオキシカルボン酸又はこれらの誘導体などが含まれる。

【0045】 ラクトンには、プロピオラクトン、ブチロラクトン、バレロラクトン、カプロラクトン (例えば、 ϵ -カプロラクトンなど) などの C_{3-12} ラクトンなどが含まれる。

【0046】 好ましいポリエステル系樹脂には、アルキレンテレフタレート、アルキレンナフタレートなどのアルキレンアリレートの主成分 (例えば、50～100重量%、好ましくは75～100重量%程度) とするホモポリエステル又

はコポリエステル（すなわち、ポリアルキレンアリレート樹脂）、例えば、ポリアルキレンテレフタレート（例えば、ポリ 1, 4-シクロヘキサンジメチレンテレフタレート（PCT）などのポリシクロアルカンジC₁₋₄アルキレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリプロピレンテレフタレート（PPT）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）などのポリC₂₋₄アルキレンテレフタレート）、ポリアルキレンナフタレート（例えば、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレートなどのポリC₂₋₄アルキレンナフタレート）などのホモポリエステル；アルキレンテレフタレート及び／又はアルキレンナフタレート単位を主成分（例えば、50重量%以上）として含有するコポリエステルなどが含まれる。特に好ましいポリエステル系樹脂には、エチレンテレフタレート単位を主成分として含有するポリエチレンテレフタレート系樹脂（例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレートコポリエステル）、ブチレンテレフタレート単位を主成分として含有するポリブチレンテレフタレート系樹脂（例えば、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートコポリエステル）が含まれる。

【0047】 また本発明において使用される、より好ましいポリエステル樹脂としては、必須酸成分として例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸およびスチルベンジカルボン酸からなる化学種から選択される少なくとも1種の二塩基酸と、必須ジオール成分としての1, 4-シクロヘキサンジメタノールとの縮合物が挙げられる。より好ましくは、前記縮合物に酸成分として例えば、炭素数8から14の芳香族ジカルボン酸、炭素数4から12の脂肪族ジカルボン酸、および炭素数8から12の脂環式ジカルボン酸からなる化学種から選択される少なくとも1種の二塩基酸を更に含有する。更に好ましくは、フタル酸、シクロヘキサン二酢酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸およびセバシン酸からなる化学種から選択される少なくとも1種の二塩基酸を含有する。また好まし

くは、前記縮合物にジオール成分として例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコールおよびテトラメチルシクロブタンジオールからなる化学種から選択される少なくとも1種グリコール成分を更に含有する。

【0048】 なお、これらのポリエステル系樹脂は単独で又は二種以上組み合わせ使用できる。

【0049】 また、コポリエステルにおいて、共重合可能な単量体としては、 C_{2-6} アルキレングリコール（エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオールなどの直鎖状アルキレングリコールなど）、繰返し数が2～4程度のオキシアルキレン単位を有するポリオキシアルキレングリコール（ジエチレングリコールなどのポリ（オキシ- C_{2-4} アルキレン）単位を含むグリコールなど）、 C_{6-12} 脂肪族ジカルボン酸（アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸など）、芳香族ジカルボン酸（フタル酸、イソフタル酸など）などが挙げられる。

【0050】 なお、ポリエステル系樹脂は、溶融成形性などを損なわない限り、直鎖状のみならず分岐鎖構造を有していてもよく、また架橋されていてもよい。また、液晶ポリエステルであってもよい。この液晶ポリエステルとしては、オキシ安息香酸、オキシナフタレンカルボン酸などのオキシアリールカルボン酸単位、ナフタレンジカルボン酸などのジカルボキシアリール単位、ヒドロキノンなどのジオキシアリール単位を主成分（例えば、60～100モル%、好ましくは70～90モル%程度）として含む場合が多く、完全芳香族ポリエステルであってもよい。また、アルキレンテレフタレートなどのアルキレンアリレート単位を含んでいてもよい。

【0051】 ポリエステル系樹脂は、慣用の方法、例えば、エステル交換反応、直接エステル化法などにより製造できる。

【0052】 前記一般式(1)で表されるホスホニウム塩とポリエステル樹脂とは、当業者に周知の方法で配合される。例えば、マスターバッチ法と直接配合法とが挙げられる。マスターバッチ法の場合、高濃度のホスホニウム塩とポリエステル樹脂とを配合混練し、マスターバッチ化した後、所望量のポリエステル樹脂と配合され押し出し成形もしくは射出成形がなされる。また直接配合法の場合、所望量のホスホニウム塩と所望量のポリエステル樹脂とを配合し、押し出し成形もしくは射出成形する。更にはカレンダーロールで混練する方法も挙げられる。

【0053】 <オレフィン系樹脂>

【0054】 オレフィン系樹脂としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどの α -オレフィン(特に、 α -C₂₋₁₀オレフィン)の単独又は共重合体が挙げられる。好ましいオレフィン系樹脂としては、エチレン単位を主成分(例えば、75~100重量%)として含有するエチレン系樹脂(例えば、ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体など)、プロピレン単位を主成分(例えば、75~100重量%)として含有するプロピレン系樹脂(例えば、ポリプロピレン、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-(メタ)アクリル酸共重合体など)などが挙げられる。オレフィン系樹脂は、単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。好ましいオレフィン系樹脂は、結晶性オレフィン樹脂(特に、プロピレン系樹脂)である。

【0055】 <アクリル系樹脂>

【0056】 アクリル系樹脂には、例えば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチルなどの(メタ)アクリル酸C₁₋₁₀アルキルエステル、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロニトリルなど(メタ)アクリル系単量体の単独又は共重合体、あるいは(メタ)アクリル系単量体と他の共重合可能な単量体との共重合体(例えば、アクリロニトリル-スチレン共重合体、アクリロニトリル-スチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体など)などが含まれる。好ましいアクリル系樹脂は、結晶性アクリル系樹脂(特に、プロピレン系樹脂)である。

リル系樹脂としては、ポリ（メタ）アクリル酸メチル、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸メチル共重合体、（メタ）アクリル酸－スチレン共重合体、（メタ）アクリル酸メチル－スチレン共重合体などが挙げられる。これらのアクリル系樹脂は、単独又は２種以上組み合わせて使用できる。

5 【００５７】 <スチレン系樹脂>

10 【００５８】 スチレン系樹脂としては、例えば、スチレン系単量体（例えば、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、クロロスチレンなど）の単独又は共重合体；スチレン系単量体とビニル単量体（例えば、アクリロニトリルなどの不飽和ニトリル、（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリル酸、無水マレイン酸などの α , β -モノオレフィン性不飽和カルボン酸又は酸無水物あるいはそのエステルなど）との共重合体；スチレン系グラフト共重合体、スチレン系ブロック共重合体などが挙げられる。

15 【００５９】 好ましいスチレン系樹脂としては、ポリスチレン（ＧＰＰＳ）、スチレン－メタクリル酸メチル共重合体、スチレン－（メタ）アクリル酸共重合体、スチレン－無水マレイン酸共重合体、スチレン－アクリロニトリル共重合体（ＡＳ樹脂）、ゴム成分にスチレン系単量体が重合した耐衝撃性ポリスチレン（ＨＩＰＳ）、ポリスチレン系グラフト又はブロック共重合体などが含まれる。ポリスチレン系グラフト共重合体としては、ゴム成分に少なくともスチレン系単量体および共重合性単量体がグラフト重合した共重合体（例えば、ポリブタジエンにスチレン及びアクリロニトリルをグラフト重合したＡＢＳ樹脂、アクリルゴムにスチレン及びアクリロニトリルをグラフト重合したＡＡＳ樹脂、塩素化ポリエチレンにスチレン及びアクリロニトリルをグラフト重合したＡＣＳ樹脂、エチレン－酢酸ビニル共重合体にスチレン及びアクリロニトリルをグラフト重合した重合体、エチレン－プロピレンゴムにスチレン及びアクリロニトリルをグラフト重合した重合体、ポリブタジエンにスチレンとメタクリル酸メチルをグラフト重合したＭＢＳ樹脂、スチレン－ブタジエン共重合体ゴムにスチレン、アクリルニトリルがグ

20

25

ラフト重合した樹脂などが挙げられる。ブロック共重合体としては、ポリスチレンブロックとジエン又はオレフィンブロックとで構成された共重合体（例えば、スチレンーブタジエンブロック共重合体、スチレンーブタジエンーすチレン（S B S）ブロック共重合体、スチレンーイソpreneブロック共重合体、スチレンーイソpreneーすチレン（S I S）ブロック共重合体、水素添加スチレンーブタジエンーすチレン（S E B S）ブロック共重合体、水素添加スチレンーイソpreneーすチレン（S E P S）ブロック共重合体）などが挙げられる。これらのスチレン系樹脂は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0060】 <ポリアミド系樹脂>

【0061】 ポリアミド系樹脂には、ジアミンとジカルボン酸とから誘導されるポリアミド；アミノカルボン酸、必要に応じてジアミン及び／又はジカルボン酸を併用して得られるポリアミド；ラクタム、必要に応じてジアミン及び／又はジカルボン酸との併用により誘導されたポリアミドが含まれる。ポリアミドには、少なくとも2種の異なったポリアミド形成成分により形成されるコポリアミドも含まれる。

【0062】 ジアミンとしては、例えば、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、2，2，4ートリメチルヘキサメチレンジアミン、2，4，4ートリメチルヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミンなどの脂肪族ジアミン；フェニレンジアミン、メタキシリレンジアミンなどの芳香族ジアミン；ビス（4ーアミノシクロヘキシル）メタン、ビス（4ーアミノー3ーメチルシクロヘキシル）メタンなどの脂環族ジアミンが挙げられる。これらのジアミンは単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

【0063】 ジカルボン酸としては、例えば、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、オクタデカン二酸などのC₄₋₂₀脂肪族ジカルボン酸；二量体化脂肪酸（ダイマー酸）；シクロヘキサンー1，4ー

ジカルボン酸やシクロヘキサン-1, 3-ジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸；フタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸やテレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸などが挙げられる。ジカルボン酸は、単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

5 【0064】 アミノカルボン酸としては、例えば、アミノヘプタン酸、アミノノナン酸、アミノウンデカン酸などの C_{4-20} アミノカルボン酸が例示される。アミノカルボン酸は単独で又は二種以上組み合わせて使用できるラクタムとしては、例えば、プチロラクタム、ピバロラクタム、カプロラクタム、カプリルラクタム、エナントラクタム、ウンデカノラクタム、ドデカラクタムなどの C_{4-20} ラクタムが
10 挙げられる。これらのラクタムも単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

 【0065】 ポリアミド系樹脂としては、ナイロン46、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン11、ナイロン12などの脂肪族ポリアミド、芳香族ジカルボン酸（例えば、テレフタル酸および／又はイソフタル酸）と脂肪族ジアミン（例えば、ヘキサメチレンジアミン）とから得られるポリアミド、脂肪族ジカルボン酸（例えば、アジピン酸）と芳香族ジアミン
15 （例えば、メタキシリレンジアミン）とから得られるポリアミド、芳香族および脂肪族ジカルボン酸（例えば、テレフタル酸とアジピン酸）と脂肪族ジアミン（例えば、ヘキサメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン）とから得られるポリアミドなどが挙げられる。これらのポリアミドは単独で又は混合して使用できる。
20 好ましいポリアミドには、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン11、ナイロン12、ジアミン成分およびジカルボン酸成分のうち、少なくとも一方の成分が芳香族化合物であるポリアミドなどが含まれる。

 【0066】 また、ナイロン66-ナイロン6、ナイロン6-ナイロン610等の共重合ポリアミドも利用できる。

25 【0067】 <ポリカーボネート系樹脂>

 【0068】 ポリカーボネート系樹脂には、ジヒドロキシ化合物と、ホスゲン

又は炭酸エステル [ジアリールカーボネート (ジフェニルカーボネートなど) 又はジアルキルカーボネート (ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなど)] との反応により得られる重合体が含まれる。ジヒドロキシ化合物は、脂環族化合物などであってもよいが、好ましくはビスフェノール化合物である。

- 5 【0069】 ビスフェノール化合物としては、ビス (4-ヒドロキシフェニル) メタン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン (ビスフェノールA)、2, 2-ビス (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ブタン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -3-メチルブタン、2, 10 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ヘキサン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -4-メチルペンタンなどのビス (ヒドロキシアリール) C_{1-6} アルカン; 1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロペンタン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサンなどのビス (ヒドロキシアリール) C_{4-10} シクロアルカン; 4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル; 4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン; 4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド; 4, 4'-ジヒドロキシジフェニルケトンなどが挙げられる。

【0070】 好ましいポリカーボネート樹脂には、ビスフェノール型芳香族ポリカーボネート (特に、ビスフェノールA型芳香族ポリカーボネート) が含まれる。

- 20 【0071】 また、ポリカーボネート樹脂の末端は、アルコール類、メルカプタン類、フタルイミド類など (特に、一価のアルコール類) で封鎖 (結合) されていてもよい。ポリカーボネート樹脂の末端を封鎖する一価のアルコール類としては、例えば、一価のアリールアルコール類 (C_{1-10} アルキル基及び/又は C_{6-10} アリール基が置換していてもよい一価のフェノール類、例えば、フェノール、o, 25 m, p-クレゾール、ジメチルフェノール、o, m, p-エチルフェノール、o, m, p-n-プロピルフェノール、o, m, p-イソプロピルフェノール、o,

m, p-*n*-ブチルフェノール、o, m, p-*s*-ブチルフェノール、o, m, p-*t*-ブチルフェノール、o, m, p-フェニルフェノール、o, m, p-ベンジルフェノール、クミルフェノールなど)、アルキルアルコール類(メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ドデシルアルコール、ステアリルアルコールなどのC₁₋₂₀アルキルモノアルコール類)、アラルキルアルコール類(ベンジルアルコール、フェネチルアルコールなどのC₇₋₂₀アラルキルモノアルコール類など)などが含まれる。さらに、末端を封鎖しない環状オリゴカーボネートや環状ポリカーボネートも含まれる。

【0072】 <ポリフェニレンオキシド系樹脂>

【0073】 ポリフェニレンオキシド系樹脂には、単独重合体および共重合体が含まれる。単独重合体としては、ポリ(2, 5-ジメチルー1, 4-フェニレン)オキシド、ポリ(2, 6-ジメチルー1, 4-フェニレン)オキシド、ポリ(2-メチルー6-エチルー1, 4-フェニレン)オキシド、ポリ(2, 6-ジ-*n*-プロピルー1, 4-フェニレン)オキシド、ポリ(2-エチルー6-イソプロピルー1, 4-フェニレン)オキシド、ポリ(2-メチルー6-ヒドロキシエチルー1, 4-フェニレン)オキシド、ポリ(2-メチルー6-クロロエチルー1, 4-フェニレン)オキシドなどが挙げられる。

【0074】 ポリフェニレンオキシドの共重合体としては、ベンゼンホルムアルデヒド樹脂やアルキルベンゼンホルムアルデヒド樹脂に、クレゾール、p-*tert*-ブチルフェノールなどのアルキルフェノールを反応させて得られるアルキルフェノール変性ベンゼンホルムアルデヒド樹脂ブロックと、主体構造としてのポリフェニレンオキシドブロックとで構成された変性ポリフェニレンオキシド共重合体、ポリフェニレンオキシド又はその共重合体にスチレン系重合体がグラフトしている変性グラフト共重合体などが挙げられる。

【0075】 <ビニル系樹脂>

【0076】 ビニル系樹脂としては、ビニル系単量体（例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、クロトン酸ビニル、安息香酸ビニルなどのビニルエステル；塩素含有ビニル単量体（例えば、塩化ビニル）；フッ素含有ビニル単量体（例えば、フルオロエチレン、クロロプレンなど）；メチルビニルケトン、メチルイソプロペニルケトンなどのビニルケトン類；ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのビニルエーテル類；N-ビニルカルバゾール、N-ビニルピロリドンなどのビニルアミン類など）の単独又は共重合体、あるいは他の共重合可能なモノマーとの共重合体などが含まれる。

【0077】 前記ビニル系樹脂の誘導体（例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラールなどのポリビニルアセタール、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体など）も使用できる。

【0078】 <その他の樹脂>

【0079】 その他の樹脂としては、ポリアセタール系樹脂、脂肪族ポリケトン系樹脂（ケトン樹脂）；ポリフェニレンスルフィド系樹脂（例えば、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンスルフィドケトン、ポリビフェニレンスルフィド、ポリフェニレンスルフィドスルホンなど）；ポリスルホン（例えば、熱可塑性ポリスルホン、ポリ（エーテルスルホン）、ポリ（4, 4'-ビスフェノールエーテルスルホンなど）；ポリエーテルケトン；ポリ（エーテルエーテルケトン）；熱可塑性ポリウレタン系樹脂（例えば、トリレンジイソシアネートなどのジイソシアネート化合物と、前記グリコール及び／又は前記ジアミンとの反応により得られる重合体、ポリテトラメチレングリコールなどのセグメントを有していてもよいポリウレタンエラストマーなど）；熱可塑性ポリイミド；ポリオキシベンジレン；熱可塑性エラストマーなどが例示できる。

【0080】 これらの樹脂は、単独または二種以上組合わせて使用してもよい。好ましい熱可塑性樹脂としては、スチレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、液晶ポリ

エステルであってもよいポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリフェニレンオキシド系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、ビニル系樹脂などが挙げられ、さらに好ましくは、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアミド系樹脂、スチレン系樹脂が挙げられ、特にPET、PBT系樹脂などのポリエステル系樹脂が好ましい。

【0081】 上記の熱可塑性樹脂の数平均分子量は、特に制限されず、樹脂の種類や用途に応じて適宜選択され、例えば、 $5 \times 10^3 \sim 200 \times 10^4$ 、好ましくは $1 \times 10^4 \sim 150 \times 10^4$ 、さらに好ましくは $1 \times 10^4 \sim 100 \times 10^4$ 程度の範囲から選択できる。また、熱可塑性樹脂がポリエステル系樹脂の場合、数平均分子量は、例えば、 $5 \times 10^3 \sim 100 \times 10^4$ 、好ましくは $1 \times 10^4 \sim 70 \times 10^4$ 、さらに好ましくは $1.2 \times 10^4 \sim 30 \times 10^4$ 程度であってもよい。

【0082】 続いて、熱硬化性樹脂について説明する。熱硬化性樹脂としては、種々の樹脂、例えば、エポキシ樹脂（ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、ビスフェノールAD型、ノボラック型エポキシ樹脂など）、フェノール樹脂（レゾール型フェノール樹脂など）、アミノ樹脂（メラミン樹脂、グアナミン樹脂、尿素系樹脂など）、ポリウレタン系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、ビニルエステル樹脂、ジアリールフタレート系樹脂、シアン酸エステル系樹脂、シリコーン系樹脂、ポリイミド系樹脂などが挙げられる。これらの熱硬化性樹脂のうち、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、アミノ樹脂（メラミン樹脂、尿素系樹脂など）、ポリウレタン系樹脂などが好ましい。これらの熱硬化性樹脂は、硬化剤を一つ以上含んでいてもよい。硬化剤としては、例えば、イソシアネート類、アミン類、酸無水物等が挙げられる。これらの熱硬化性樹脂は単独で又は二種以上組み合わせて使用してもよい。

【0083】 本実施形態の帯電防止剤は、従来のアンモニウム塩系帯電防止剤等に比べて優れた耐熱性を有しているため、上述の樹脂の中で混練や成型を 200°C 以上の高温で行う樹脂に対しても、好適に用いることができる。

【0084】 これらの樹脂は、単独または2種類以上混合して使用される。樹脂を製造するに際し、分子量調節剤、触媒等を必要に応じて使用することができる。

【0085】 本発明の帯電防止剤として使用される前記一般式(1)で表されるホスホニウム塩を有効成分として含有する帯電防止剤の配合量は、樹脂100重量部あたり、0.01～50重量部が好ましい。配合量が0.01重量部未満では帯電防止性に劣る場合があり、また50重量部を超えると樹脂の特性に悪影響を与える場合がある。配合量のより好ましい範囲は、0.1～7重量部であり、さらに好ましい範囲は、2～5重量部である。

【0086】 一般的に前記樹脂とホスホニウム塩の混合方法ならびに混合順序には特に制限はなく、公知の混合機、例えば、タンブラー、リボンブレンダー、高速ミキサー等により混合し、その後一軸もしくは二軸押出機により熔融混練して行うことができる。

【0087】 さらに、必要に応じて本発明の効果を損なわない範囲で、樹脂に、公知の添加剤、例えば、熱安定剤、離型剤、紫外線吸収剤、難燃剤、染料等の添加剤を配合しても良い。また、機械的強度を上げる等の目的でガラス繊維を加え、成型することもできる。

【0088】 また、上述のように本実施形態に係る帯電防止剤は樹脂の透明度を殆ど低下させないので、透明度の高い樹脂材料にこの帯電防止剤を配合すると透明度が高くかつ帯電防止性能の高い樹脂が得られる。なお、本実施形態にかかる帯電防止剤を、透明度の低い樹脂に添加しても帯電防止機能は十分に発揮される。さらに、透明度を特に必要としない場合に、透明度の高い樹脂に本実施形態の帯電防止剤を添加し、さらに、顔料、フィラー等を加えて樹脂の透明度をあえて下げても良いことはいうまでもない。

【0089】 加えて、上述の帯電防止剤の帯電防止性能をより向上させるべく、樹脂にさらに導電性材料を添加してもよい。導電性材料としては、例えば、カー

ボンブラックやカーボンナノチューブ等の炭素材料が挙げられ、特に、カーボンナノチューブが好ましい。

【0090】 次に本発明の帯電防止性樹脂成型品について説明する。

【0091】 本発明の帯電防止性樹脂組成物は、帯電防止性能を要求される、樹脂成型品について通常の樹脂と同様に使用することが可能である。

【0093】 本発明の帯電防止性樹脂成型品は、例えば、射出成型、押出成型、ブロー成型、真空成型、中空成形および延伸成型といった、当業者に周知の成型方法によって成型される。成型条件および成型方法に関しては、当業者によって適宜最良のものが選択される。樹脂として熱硬化性樹脂を用いる場合において、成型工程は帯電防止性樹脂組成物を加熱して硬化させる工程を含む。また、特に、カーボンナノチューブを配合した樹脂を成型する場合には、樹脂の成型（射出）温度を高くすることで、帯電防止性能が高まる。

【0094】 また本発明の帯電防止性樹脂組成物は、帯電防止性能のみでなく樹脂の透明性を低下させない特性に優れているので、透明性を有する成型品に用いることが好適である。用途および成型方法・条件に関しては上記に同じである。

【0095】 さらに、本発明の耐電防止剤を、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂等の樹脂に混ぜた帯電防止性樹脂組成物は、コーティング剤や、塗料として用いてもよい。この場合、被塗布部材の帯電を抑制する効果がある。

【0096】 （実施例）

【0097】 以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はそれら実施例に制限されるものではない。尚、「部」、「%」は断りの無い限り、重量基準に基づく。

【0098】 <製造例1：帯電防止剤A>

【0099】 トリn-ブチルn-ヘキサデシルホスホニウムクロライド50%水溶液（日本化学工業株式会社製）1783g（1.924モル）をイオン交換水9Lで希釈した。ハウフッ化ナトリウム（森田化学工業社製）222.0g（2.

0.24モル)をイオン交換水1Lに溶解し、不溶分をろ紙でろ化した後、室温(15℃)にてホスホニウム塩水溶液中に滴下した。滴下終了後、室温(25℃)で60分間熟成した。

【0100】 次に、得られたスラリーを遠心分離機でろ過した。ろ過後得られた結晶にイオン交換水6Lを加えて室温にて15分間攪拌し、再び遠心分離機でろ過した。ろ液を硝酸銀水溶液滴定で分析し、ハロゲン陰性になるまでスラリーの洗浄・再ろ過を繰り返した。

【0101】 次いで減圧(5mmHg)下、70℃にて乾燥を行った。乾燥は重量が変化しなくなるまで行い、18時間後に終了した。得られたトリn-ブチルn-ヘキサデシルホスホニウム4フッ化ホウ素は939gであった(収率94.3%)。70℃で熔融状態にあるトリブチルヘキサデシルホスホニウム4フッ化ホウ素をステンレス製バットに移し、室温にて固化させた。粉碎後、篩でふるい、10mmHg、40℃で再乾燥して目的とするトリn-ブチルn-ヘキサデシルホスホニウム4フッ化ホウ素を得た。

融点：54℃(光透過式融点測定装置)

分解温度：421℃(TG-DTA)

ハロゲン含有量：85ppm(硝酸銀滴定)

残存水分量：0.20%(カールフィッシュ水分計)

【0102】 <製造例2：帯電防止剤B>

【0103】 トリn-ブチルn-テトラデシルホスホニウムクロライド50%水溶液(日本化学工業株式会社製)178.3g(0.192モル)およびホウフッ化ナトリウム(森田化学工業社製)22.20g(0.202モル)を用いた他は、製造例1と同様の操作を行い、トリn-ブチルn-テトラデシルホスホニウム4フッ化ホウ素を得た。

融点：53℃(光透過式融点測定装置)

分解温度：423℃(TG-DTA)

ハロゲン含有量：78 ppm（硝酸銀滴定）

残存水分量：0.18%（カールフィッシャ水分計）

【0104】 <製造例3：帯電防止剤C>

5 【0105】 トリn-ブチルn-ヘキサデシルホスホニウムクロライド50%
水溶液2779.3g（3.0モル）およびホウフッ化ナトリウムの代わりに6
フッ化リン酸カリウム579.8g（3.15モル）を用いた他は、製造例1と
同様の操作を行い、トリn-ブチルn-ヘキサデシルホスホニウム6フッ化リン
を得た。

融点：50.0℃（光透過式融点測定装置）

10 分解温度：369.7℃（TG-DTA）

ハロゲン含有量：89 ppm（硝酸銀滴定）

残存水分量：0.21%（カールフィッシャ水分計）

【0106】 <製造例4：帯電防止剤D>

15 【0107】 トリn-ブチルヘキサデシルホスホニウムクロライドの代わりに
50%テトラn-ブチルホスホニウムクロライド1127g（1.924モル）
を用いた他は実施例1と同様の操作を行い、テトラn-ブチルホスホニウム4フ
ッ化ホウ素を得た。

融点：99℃（光透過式融点測定装置）

分解温度：389.4℃（TG-DTA）

20 【0108】 まず、帯電防止剤を熱可塑性樹脂に添加した場合について説明す
る。

【0109】 <実施例1>

25 【0110】 ポリエチレンテレフタレート樹脂（TR-4550BH、帝人化
成社製）100部および製造例1で合成した帯電防止剤Aを2部、卓上2軸混練
機を用いて回転数100rpm、温度270℃にて溶融混練しペレットを得た。
得られたペレットを用いて、射出成形機（クロックナーF40）を使用し、シリ

ンダー温度 270℃（ノズル部）にて円板状（Φ100mm×1.6mm）の試験片を作成し、それぞれの試験に供した。試験結果を図1に示す。

【0111】 尚、試験方法は以下の通りである。

【0112】 透明性は、目視にて、着色およびにごりを観察した。

5 【0113】 表面抵抗値は、JIS K6911に準拠して行った。雰囲気は、23℃/60%であった。電極は、導電ペースト（Ag）を用いた。測定時間は、1分間であった。印加電圧は、500Vであった。

【0114】 <実施例2および3>

10 【0115】 帯電防止剤Aの配合量を図1に示す通りに変える以外は、全て実施例1と同様の操作を行い、試験片を作成し、各種の試験を行った。結果を図1に示す。

【0116】 <実施例4>

15 【0117】 帯電防止剤Aの代わりに帯電防止剤Bを用いる以外は、全て実施例1と同様の操作を行い、試験片を作成し、各種の試験を行った。結果を図1に示す。

【0118】 <実施例5、6および7>

20 【0119】 ポリエチレンテレフタレート樹脂の代わりにポリブチレンテレフタレート樹脂（ジュラネックス2002、ウィンテックポリマー社製）を用い、それぞれ図1に示す配合量で混練温度250℃にて実施例1と同様の操作を行い、ペレットを得た。得られたペレットを用いて、射出成形機（クロックナーF40）を使用し、シリンダー温度260℃（ノズル部）にて円板状（直径100mm×1.6mm）の試験片を作成し、それぞれの試験に供した。試験結果を図1に示す。図1中、PBTとは、ポリブチレンテレフタレートを意味する。

【0120】 <実施例8、9、10および11>

25 【0121】 ポリエチレンテレフタレート樹脂の代わりにポリアミド樹脂（UBEナイロン61013B、宇部興産社製）を用い、それぞれ図1に示す配合

量で混練温度 230℃にて実施例 1 と同様の操作を行い、ペレットを得た。得られたペレットを用いて、射出成形機（クロックナー F 40）を使用し、シリンダー温度 240℃（ノズル部）にて円板状（直径 100mm×厚さ 1.6mm）の試験片を作成し、それぞれの試験に供した。試験結果を図 1 に示す。

5 【0122】 <実施例 12、13、14 および 15>

【0123】 ポリエステル樹脂として DuraStar DS2010（イーストマンケミカル社製）を用いた。それと各種帯電防止剤とを図 1 に記載の配合量によってポリエチレン製袋内で配合ブレンドした後、二軸押出機によりペレットを作成した。次に、このペレットを、射出成形機を用いて 50mm×80mm×
10 厚さ 3mm のプレートを作成し、それぞれの試験に供した。試験結果を図 1 に示す。

【0124】 <比較例 1 から 11>

【0125】 帯電防止剤の種類を図 2 に示すとおり変える以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、各種ペレットを得た。得られた各種ペレットならびに比較例
15 1 においては帯電防止剤を配合しなかったペレットを用いて、実施例 1 と同様に試験片を作成し、各種の試験を行った。結果を図 2 に示す。

【0126】 なお、図 1 および図 2 中の表面抵抗値 (Ω) の欄で、例えば、「E + 12」と記載されているのは、表面抵抗値が 10^{12} のオーダーであることを示す。

20 【0127】 また、帯電防止剤 E として、ドデシルスルホン酸ナトリウム（1 級品、関東化学製、n-ドデシル硫酸ナトリウム）を用いた。

【0128】 実施例 1～15 は、いずれも本実施形態の帯電防止剤を使用したケースであり、表面抵抗値は低く、また外観は無色透明である。

25 【0129】 一方、比較例 1、4、6 および 9 は帯電防止剤が全く配合されないケースであり、この場合は当然ながら表面抵抗値は要求レベルを満足しなかった。比較例 2、7 および 10 は上記一般式 (1) におけるアルキル R^4 が炭素数

4であるホスホニウム塩であり、表面抵抗値が劣ることがわかる。また比較例3、5、8および11は帯電防止剤として公知のアルキルスルホン酸のナトリウム塩を配合したケースである。いずれも表面抵抗値は問題ないレベルであるが、外観が白濁した。

- 5 【0130】 続いて、熱硬化性樹脂を用いた場合の実施例について説明する。
- 【0131】 <実施例16、17>
- 【0132】 ポリエーテルポリオールベースプレポリマー（ハイプラインL-100、三井武田ケミカル製）を100℃に加温した後、帯電防止剤A1（ヒシコーリンPX-416FB、日本化学工業製）を所定量添加して攪拌し、100℃
- 10 に再度加温した。さらに、120℃で溶解した硬化剤（ビスアミンA、和歌山精化製）をさらにこのプレポリマー液に所定量添加して攪拌した後、このプレポリマー液を100℃に加熱されている成形型に流し込んで、4時間硬化させた。各材料の添加量を図3に示す。そして、硬化したウレタンエラストマーの表面抵抗
- 15 値を図3に示す。なお、帯電防止剤A1の成分は、製造例1で製造した帯電防止剤Aと同様のトリn-ブチルn-ヘキサデシルホスホニウム4フッ化ホウ素である。

【0133】 <比較例12>

- 20 【0134】 帯電防止剤A1を添加しない以外は実施例16と同様にした。配合及び結果を図3に示す。

【0135】 <実施例18、19>

【0136】 ポリエーテルポリオールベースプレポリマーに代えて、ポリエステルポリオールベースポリマー（タケネートL-1290、三井武田ケミカル製）以外は実施例16、17と同様にした。

- 25 【0137】 <比較例13>

【0138】 帯電防止剤A1を添加しない以外は実施例18と同様にした。配

合及び結果を図 3 に示す。

【0139】 実施例 16～19 は、いずれも本実施形態の帯電防止剤を使用したケースであり、表面抵抗値は十分低く、熱硬化樹脂に対しても高耐電防止効果を有することが理解される。特に、これらの実施例では 1 ヶ月経過しても十分な帯電防止効果を維持している。ポリエーテル系ウレタンの場合にはプレポリマー 100 部に対して 1～2 部程度、ポリエステル系ウレタンの場合にはプレポリマー 100 部に対して 2～3 重量部程度帯電防止剤を添加することが好ましいと思われる。

【0140】 一方、比較例 12 および 13 は本実施形態の帯電防止剤が全く配合されないケースであり、この場合は表面抵抗値は要求レベルを満足しなかった。

【0141】 続いて、カーボンナノチューブを添加した熱可塑性樹脂に対して、本実施形態の耐電防止剤を添加した場合の実施例について説明する。

【0142】 <実施例 20>

【0143】 HIPS（ハイインパクトポリスチレン、US310、出光石油化学製）、帯電防止剤 A1 及び、カーボンナノチューブ（Hypellion 製）を、卓上 2 軸混練機を用いて回転数 100 rpm、温度 270℃にて熔融混練しペレットを得た。HIPS、帯電防止剤、及び、カーボンナノチューブの配合量を図 4 に示す。その後、得られたペレットを用いて、射出成形機（クロックナー F40）を使用し、シリンダー温度 270℃（ノズル部）にて円板状（Φ100mm×1.6mm）の試験片を作成した。試験片の表面抵抗値は実施例 1 と同様にして行った。試験結果を図 4 に示す。

【0144】 <比較例 14, 15>

【0145】 帯電防止剤 A1 を入れない以外は、実施例 20, 21 と同様にした。配合及び結果を図 4 に示す。

【0146】 <実施例 23, 24>

【0147】 HIPS に代えて、PET（ポリエチレンテレフタレート、A-

12、イーストマンケミカル製)を用い、PET、カーボンナノチューブ及び帯電防止剤A1の配合を図4に示すようにした以外は実施例20と同様にした。結果を図4に示す。

【0148】 <比較例16, 17>

5 【0149】 帯電防止剤A1を添加しないこと以外は実施例23, 24と同様にした。結果を図4に示す。

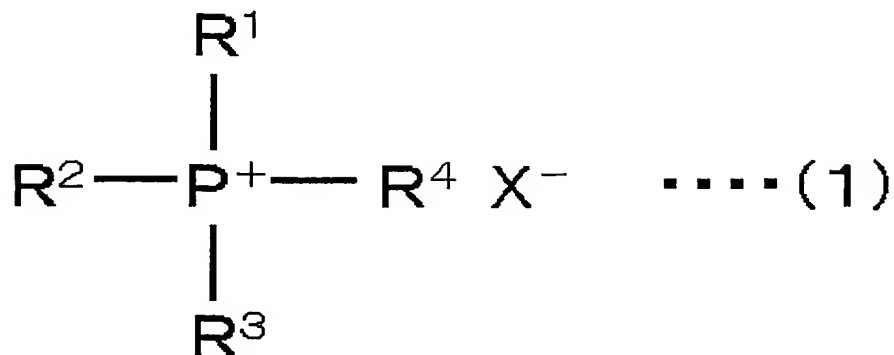
10 【0150】 比較例14～17に示すように、カーボンナノチューブを添加するだけでは十分な帯電防止効果が得られにくいのに対し、カーボンナノチューブと帯電防止剤A1を併用すると、例えば実施例24のように、 $10^8 \Omega$ オーダーまで表面抵抗を下げる事ができた。

産業上の利用可能性

15 【0151】 本発明によれば、樹脂の透明性を低下させることなく各種樹脂に対して優れた帯電防止性を付与することができる新規な帯電防止剤、これを含む帯電防止性樹脂組成物及び帯電防止性樹脂成形品を提供することができる。

請求の範囲

1. 一般式 (1)



(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は炭素原子数3～8の直鎖状または分岐状のアルキル基、 R^4 は炭素原子10～22の直鎖状または分岐状のアルキル基を示し、アルキル基はヒドロキシ基またはアルコキシ基で置換されていてもよい。また、 R^1 、 R^2 および R^3 はそれぞれが同一の基であっても異なる基であってもよい。また、 X^- は、4フッ化ホウ素イオンもしくは6フッ化リンイオンである。)

で表されるホスホニウム塩を含有する、樹脂用帯電防止剤。

2. 前記ホスホニウム塩が、トリ n -ブチルー n -ヘキサデシルホスホニウム 4フッ化ホウ素である、請求項1に記載の樹脂用帯電防止剤。

3. 前記ホスホニウム塩が、トリ n -ブチルー n -ヘキサデシルホスホニウム 6フッ化リンである、請求項1に記載の樹脂用帯電防止剤。

4. 残存ハロゲンが500ppm以下である、請求項1から請求項3のいずれか一項に記載の樹脂用帯電防止剤。

5. 熱可塑性樹脂用である請求項1～4の何れか一項に記載の樹脂用帯電防止剤。

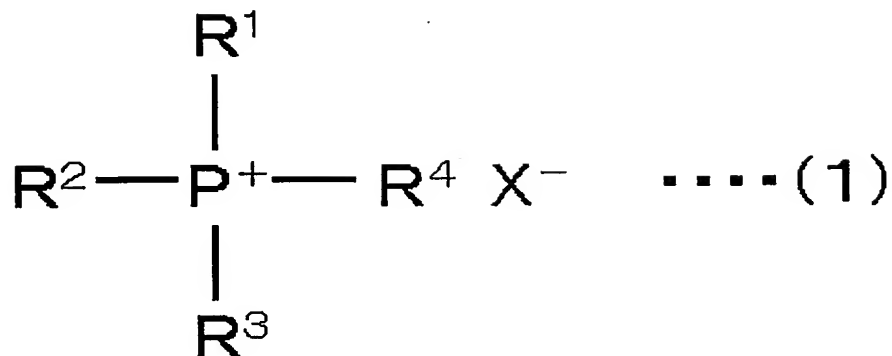
6. ポリアミド樹脂用又はポリエステル樹脂用である、請求項5に記載の樹脂用帯電防止剤。

7. 熱硬化性樹脂用である請求項1～4の何れか一項に記載の樹脂用帯電防止剤。

8. ポリウレタン樹脂用又はエポキシ樹脂用である請求項7に記載の樹脂用帯電

防止剤。

9. 樹脂と、一般式 (1)



(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は炭素原子数3～8の直鎖状または分岐状のアルキル基、 R^4 は炭素原子10～22の直鎖状または分岐状のアルキル基を示し、アルキル基はヒドロキシ基またはアルコキシ基で置換されていてもよい。また、 R^1 、 R^2 および R^3 はそれぞれが同一の基であっても異なる基であってもよい。また、 X^- は、4フッ化ホウ素イオンもしくは6フッ化リンイオンである。)

で表されるホスホニウム塩と、を含有する帯電防止性樹脂組成物。

10 10. 前記ホスホニウム塩が、トリ n -ブチルー n -ヘキサデシルホスホニウム4フッ化ホウ素である、請求項9に記載の帯電防止性樹脂組成物。

11. 前記ホスホニウム塩が、トリ n -ブチルー n -ヘキサデシルホスホニウム6フッ化リンである、請求項9に記載の帯電防止性樹脂組成物。

12. 前記ホスホニウム塩の配合量が、樹脂100重量部あたり、0.01～50重量部である、請求項9～11の何れかに記載の帯電防止性樹脂組成物。

13. 前記樹脂は熱可塑性樹脂である請求項9～12の何れか一項に記載の帯電防止性樹脂組成物。

14. 前記熱可塑性樹脂はポリアミド又はポリエステルの何れかを含有請求項13に記載の帯電防止性樹脂組成物。

15 20 15. 前記樹脂は熱硬化性樹脂である請求項9～12の何れか一項に記載の帯電

防止性樹脂組成物。

16. 前記熱硬化性樹脂はポリウレタン樹脂又はエポキシ樹脂の何れかを含む請求項15に記載の帯電防止性樹脂組成物。

17. さらに炭素材料を含有する請求項9～16の何れか一項に記載の帯電防止性樹脂組成物。

18. 前記炭素材料としてカーボンナノチューブを含有する請求項17に記載の帯電防止性樹脂組成物。

19. 請求項9～18のいずれか一項に記載の帯電防止性樹脂組成物を成型してなる帯電防止性樹脂成型品。

図1

実施例															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
PET樹脂 (部)	100	100	100	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
PBT樹脂 (部)	—	—	—	—	100	100	100	—	—	—	—	—	—	—	—
PA樹脂 (部)	—	—	—	—	—	—	—	100	100	100	100	—	—	—	—
DS2010 (部)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	100	100	100
帯電 防止剤 (部)	A	2	0.5	5	—	2	—	2	0.5	5	—	2	0.5	5	—
	B	—	—	—	2	2	—	—	—	—	2	—	—	—	2
	C	—	—	—	—	—	2	—	—	—	—	—	—	—	—
表面抵抗値 (Ω)	3.4 $\times 10^{13}$	9.7 $\times 10^{13}$	5.7 $\times 10^{12}$	3.6 $\times 10^{13}$	3.8 $\times 10^{13}$	4.3 $\times 10^{13}$	E+13	2.7 $\times 10^{13}$	8.6 $\times 10^{13}$	8.3 $\times 10^{12}$	3.0 $\times 10^{13}$	E+12	E+13	E+11	E+12
外観	無色 透明	無色 透明	無色 透明	無色 透明	無色 透明	無色 透明	無色 透明	無色 透明	無色 透明	無色 透明	無色 透明	無色 透明	無色 透明	無色 透明	無色 透明

帯電防止剤:

A:トリn-ブチルn-ヘキサデシルホスホニウム4フッ化ホウ素

B:トリn-ブチルn-テトラデシルホスホニウム4フッ化ホウ素

C:トリn-ブチルn-ヘキサデシルホスホニウム6フッ化リン

図2

比較例											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
PET樹脂 (部)	100	100	100	—	—	—	—	—	—	—	—
PBT樹脂 (部)	—	—	—	100	100	—	—	—	—	—	—
PA樹脂 (部)	—	—	—	—	—	100	100	100	—	—	—
DS2010 (部)	—	—	—	—	—	—	—	—	100	100	100
帯電防止剤 (部)	—	2	—	—	—	—	2	—	—	2	—
表面抵抗値 (Ω)	9.0 $\times 10^{15}$	1.2 $\times 10^{15}$	2.4 $\times 10^{13}$	1.9 $\times 10^{17}$	3.2 $\times 10^{13}$	3.3 $\times 10^{15}$	3.3 $\times 10^{15}$	3.4 $\times 10^{13}$	>E+14	E+13	E+12
外観	無色 透明	無色 透明	白濁	無色 透明	白濁	無色 透明	無色 透明	白濁	無色 透明	白濁	白濁

帯電防止剤:

D: テトラn-ブチルホスホニウム4フッ化ホウ素

E: ドデシルスルホン酸ナトリウム

図4

	実施例					比較例				
	20	21	22	23	24	14	15	16	17	
HIPS (部)	100	100	100	0	0	100	100	0	0	
PET (部)	0	0	0	100	100	0	0	100	100	
カーボンナチューブ (部)	1	2	2	0.5	1	1	2	0.5	1	
帯電防止剤A1 (部)	2	0.5	2	1	1	0	0	0	0	
表面抵抗値 (Ω)	1×10^{11}	1×10^{11}	8×10^9	8×10^{12}	5×10^8	$>10^{14}$	4×10^{13}	$>10^{14}$	$>10^{14}$	

帯電防止剤A1:トリn-ブチルn-ヘキサデシルホスホニウム4フッ化ホウ素

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16401

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08K5/50, C08L101/00, C08K7/06, C09K3/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L1/00-101/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-92751 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 06 April, 1999 (06.04.99), Column 1, lines 2 to 30; column 2, lines 16 to 28 (Family: none)	1-19
A	JP 11-1605 A (Unitika Ltd.), 06 January, 1999 (06.01.99), Column 1, lines 2 to 20 (Family: none)	1-19

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 March, 2004 (02.03.04)Date of mailing of the international search report
16 March, 2004 (16.03.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08K 5/50、C08L101/00、C08K 7/06、C09K 3/16

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L 1/00-101/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2004年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 11-92751 A (三洋化成工業株式会社) 1999. 04. 06、第1欄第2-30行、第2欄第16-28 行 (ファミリーなし)	1-19
A	JP 11-1605 A (ユニチカ株式会社) 1999. 01. 06、第1欄第2-20行 (ファミリーなし)	1-19

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02. 03. 2004

国際調査報告の発送日

13. 3. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡

4 J

9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456